



**SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

**Bescheinigung**

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

**Attestation**

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

**Attestazione**

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 24. JULI 2003

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren  
Administration des brevets  
Amministrazione dei brevetti

  
Heinz Jenni

de la propriété intellectuelle

**Patentgesuch Nr. 2002 1447/02**

**HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)**

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

**Titel:**  
Epoxidharze.

**Patentbewerber:**  
Vantico AG  
Klybeckstrasse 200  
4057 Basel

**Vertreter:**  
Solvias AG  
Klybeckstrasse 191  
4002 Basel

**Anmeldedatum:** 23.08.2002

**Voraussichtliche Klassen:** B32B, C08G, C09B



### Epoxidharze

Die vorliegende Erfindung betrifft modifizierte Epoxidharze, welche sich für triboelektrische Beschichtungsverfahren eignen, die Verwendung der erfindungsgemässen Epoxidharze in Pulverlackzusammensetzungen zur Erreichung der Tribofähigkeit und Pulverlackzusammensetzungen enthaltend Polyesterharze und die erfindungsgemässen Epoxidharze.

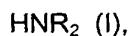
Im wesentlichen gibt es zwei Verfahren zur Beschichtung von Werkstücken mit Pulverlacken: Koronasprühen und Tribobeschichtung. Beide Beschichtungsmethoden sind in der Literatur beschrieben, beispielsweise in „T.A. Misev, Powder Coatings: Chemistry and Technology, John Wiley & Sons, Chichester, 1991, pages 324-344“. Die Tribobeschichtung weist eine Reihe von Vorteilen, wie Verzicht auf Hochspannung, Schichtdicke in weitem Rahmen variierbar und Eignung zur Beschichtung von Hohlräumen, auf. Damit Pulverlackzusammensetzungen jedoch in einem Tribobeschichtungsverfahren verwendet werden können, muss die Zusammensetzung sich ausreichend aufladen lassen. Die folgenden Methoden sind bekannt, um eine Triboaufladung bei Polyester-Epoxidharz-Gemischen zu erzielen: a) Zusatz von Additiven (beispielsweise EP 0856563); b) Modifikation der Polyester mittels Zusatz von Aminen (beispielsweise EP 0371528); c) Modifikation der Polyesterkette durch Polyesteramide (beispielsweise EP 0493355); d) Wahl geeigneter Füllstoffe (beispielsweise DE 3600395).

Die bekannten Methoden befriedigen jedoch noch nicht vollständig. Insbesondere zeigen Tribopulverlacke bei der Wiederaufbereitung und beim Fördern, beispielsweise vom Vorratsbehälter zur Spritzanlage, Veränderungen (Schwankungen) im Aufladeverhalten. Weiterhin ist durch die relativ geringe Zusatzmenge an konventionellem Triboadditiv eine gleichmässige Verteilung im Pulver nur schwer zu erreichen.

Gegenstand der Erfindung sind somit feste Epoxidharze, welche mit einem sekundären Amin modifiziert sind, wobei die Harze einen Epoxywert von 0,3 bis 2,2 Eq/kg und einen Stickstoffgehalt, bedingt durch das sekundäre Amin, von 0,2 bis 4,5 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt sind Epoxidharze mit einem Stickstoffgehalt, bedingt durch das sekundäre Amin, von 0,25 bis 2,5 Gew.-%.

Überraschenderweise zeigen Pulverlacke auf Basis eines Polyester-Epoxy-Bindemittels enthaltend die erfindungsgemässen Epoxidharze einen geringeren Einfluss von Änderungen der Prozessparameter auf die Aufladung. Weiterhin sind die genannten Pulverlacke toleranter gegenüber zu hohen Härtungstemperaturen (verminderte Vergilbung der Beschichtung). Schliesslich lässt sich die Triboaufladung des Pulverlackes durch eine Änderung der Zusatzmenge der erfindungsgemässen Epoxidharze steuern. Insbesondere die mit sterisch gehinderten Aminen modifizierten erfindungsgemässen Epoxidharzen sind trotz ihres Stickstoffgehaltes lagerstabil. Ebenso ist die Lagerstabilität, welche sich beispielsweise in einer langsameren Gelierzeitabnahme äussert, der fertigen Pulverlacke verbessert. Die genannten Pulverlacke zeigen auch einen geringeren Einfluss von Feuchtigkeit (z.B. beim Lagern) auf die Triboaufladung.

Verwendbare sekundäre Amine sind beispielsweise aliphatische oder cycloaliphatische Amine mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen. Es können Verbindungen der allgemeinen Formel I



wobei R unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenen Alkyl- oder Cycloalkylrest bedeutet, oder beide R zusammen einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenen Alkylenrest bedeuten, Verwendung finden.

Alkyl bedeutet beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl oder Propyl.

Cycloalkyl bedeutet beispielsweise C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl.

Alkylen bedeutet beispielsweise C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen, insbesondere Tetra- bis Octadecamethylen und ganz besonders Tetramethylen oder Pentamethylen.

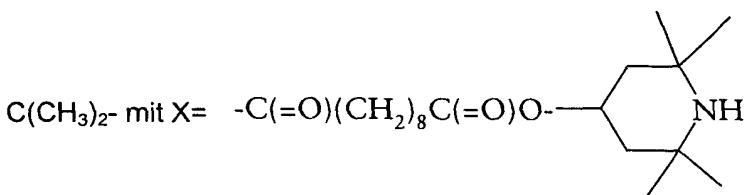
Durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenes Alkylen bedeutet beispielsweise durch -NH- und/oder -O- unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen, insbesondere -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

Als Substituenten kommen beispielsweise in Frage: C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, Hydroxy, =O, Halogen oder 4-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, wobei die genannten Alkyl- und Alkoxyreste wiederum in der angegebenen Art substituiert sein können.

Halogen bedeutet beispielsweise Cl, Br oder J, insbesondere Cl.

Substituiertes Alkyl bedeutet insbesondere Hydroxypropyl.

Substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenes Alkylen bedeutet insbesondere  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C(OH)H-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C(OX)H-CH}_2-$



Besonders bevorzugt zur Modifizierung der Epoxidharze sind sekundäre Amine ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperazin, Bis-2-hydroxypropylamin, Dicyclohexylamin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacinsäureester.

Ganz besonders bevorzugt sind modifizierte Epoxidharze, welche einen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinrest enthalten.

Die Modifizierung der Epoxidharze erfolgt in einer dem Fachmann an sich bekannten Weise. Eine allgemeine Vorgehensweise besteht darin, eine Polyepoxidverbindung bis zum Erhalt einer niederviskosen Flüssigkeit zu erwärmen, worauf das sekundäre Amin und gegebenenfalls ein Kettenverlängerer zugegeben wird. Nach Zugabe eines Katalysators wird die Temperatur erhöht und die Reaktion bei Erreichen des gewünschten Epoxidwertes abgebrochen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Pulverlackzusammensetzung auf Basis eines Epoxidharz- oder Polyester-Epoxidharz-Bindemittels enthaltend 5 bis 90

Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-% des erfindungsgemäßen Epoxidharzes bezogen auf die Gesamtmenge an Bindemittel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Pulverlackzusammensetzung auf Basis eines Epoxidharz-Bindemittels enthaltend 5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-% des erfindungsgemäßen Epoxidharzes bezogen auf die Gesamtmenge an Bindemittel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung des erfindungsgemäßen Epoxidharzes in Pulverlackzusammensetzungen, insbesondere solchen auf Basis eines Polyester-Epoxidharz-Bindemittels, zur Erreichung der Tribofähigkeit. Als für Triboapplikationen geeignet werden im Allgemeinen Pulverlacke angesehen, welche eine Aufladung grösser 200  $\mu$ C/kg aufweisen, insbesondere eine Aufladung zwischen 200 und 1000  $\mu$ C/kg.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze. Beispiele für Epoxidharze sind:

I) Polyglycidyl- und Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw.  $\beta$ -Methylepichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in der Gegenwart von Basen.

Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure.

Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure.

Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl-oder Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder

phenolischen Hydroxygruppen mit Epichlorhydrin oder  $\beta$ -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators mit anschließender Alkalibehandlung.

Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, z.B. von Ethylenglykol, Diethylenglykol oder höheren Poly-(oxyethylen)glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen.

Weitere Glycidylether dieses Typs leiten sich ab von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, oder von Alkoholen, die aromatische Gruppen und/oder weitere funktionelle Gruppen enthalten, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan.

Die Glycidylether können auch auf einkernigen Phenolen, wie beispielsweise Resorcin oder Hydrochinon, oder auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, basieren.

Weitere geeignete Hydroxyverbindungen zur Herstellung von Glycidylethern sind Novolake, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen oder Bisphenolen, die unsubstituiert oder mit Chloratomen oder C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise Phenol, 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol oder 4-tert.-Butylphenol.

III) Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan.

Zu den Poly-(N-glycidyl)-verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Di-glycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidylderivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether, ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, wie beispielsweise Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyloxy)-ethan oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidylderivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyloxy-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

Besonders bevorzugt verwendet man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Epoxidharze Bisphenol A-diglycidylether, Bisphenol F-diglycidylether, Gemische aus Bisphenol A-diglycidylether und Bisphenol F-diglycidylether, Epoxyurethane, aliphatische Epoxidharze wie Trimethylolpropantriglycidylether sowie cycloaliphatische Epoxidharze wie Hexahydrophthalsäurediglycidylester; ganz besonders bevorzugt ist Bisphenol A-diglycidylether oder Gemische enthaltend Bisphenol A-diglycidylether.

Die erfindungsgemäßen modifizierten Epoxidharze weisen Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur bis etwa 250°C auf. Bevorzugt liegen die Schmelzpunkte der modifizierten Epoxidharze im Bereich von 50 bis 150°C. Es können auch Gemische von modifizierten Epoxidharzen verwendet werden.

Die Polyester sind zweckmässigerweise bei Raumtemperatur (15 bis 35°C) fest und haben bevorzugt eine Glasübergangstemperatur von 35 bis 120°C, insbesondere 40 bis 90°C. Die Polyester weisen z. B. ein Molekulargewicht (Zahlenmittel Mn) von 1000 bis 15000 auf. Das Verhältnis von Mw (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) zu Mn liegt im allgemeinen zwischen 2 und 10. Gut geeignet sind beispielsweise Polyester mit freien Carboxylgruppen, die ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel Mw aus GPC-Messung mit Polystyroleichung) von 4000 bis 15000, insbesondere von 6500 bis 11000 und eine Glasumwandlungstemperatur (Tg) von 35 bis 120°C, vorzugsweise von 40 bis 90°C aufweisen.

Die verwendbaren Polyester weisen beispielsweise eine Säurezahl von 10 bis 100 (angegeben in mg KOH pro Gramm Polyester) auf, welche für die Polyesterkomponente insgesamt gilt, sie entspricht also bei Verwendung mehrerer verschiedener Polyester der durchschnittlichen Säurezahl der Gesamtheit dieser Polyester. Bevorzugt sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen, bei denen die Polyesterkomponente eine Säurezahl von insgesamt 20 bis 90 mg KOH/g aufweist.

Polyester, wie die erwähnten, sind dem Fachmann bekannt und im allgemeinen kommerziell verfügbar. Für die vorliegende Erfindung geeignete Polyester sind Kondensationsprodukte von difunktionellen, trifunktionellen und/oder polyfunktionellen Alkoholen (Polyolen) mit Dicarbonsäuren und gegebenenfalls trifunktionellen und/oder polyfunktionellen Carbonsäuren, oder mit entsprechenden Carbonsäureanhydriden. Als Polyole kommen beispielsweise Ethylen glycol, Diethylen glycol, die Propylen glycole, Butylen glycol, 1,3-Butan-diol, 1,4-Butandiol, Neopentandiol, Isopentylglycol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Hexantriol, Trimethylolethan, Trimethylopropan, Erythrit, Pentaerythrit, Cyclohexandiol oder 1,4-Dimethylolcyclohexan zur Anwendung. Als Dicarbonsäuren geeignet sind z. B. Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, methylsubstituierte Derivate der genannten Säuren, Tetrahydrophthalsäure, Methyltetrahydrophthalsäuren, z. B. 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Cyclohexanddicarbonsäuren, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecanddicarbonsäure, Fumärsäure, Maleinsäure oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure usw. Geeignete Tricarbonsäuren sind z. B. aliphatische Tricarbonsäuren, wie 1,2,3-Propantricarbonsäure, aromatische Tricarbonsäuren, wie Trimesinsäure, Trimellitsäure und Hemimellitsäure oder cycloaliphatische Tricarbonsäuren, wie 6-Methyl-cyclohex-4-en-1,2,3-tricarbonsäure. Geeignete Tetracarbonsäuren sind z. B. Pyromellitsäure oder Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäure. Sehr häufig basieren insbesondere kommerziell verfügbare Polyester auf Neopentylglycol und/oder Trimethylopropan als wesentlichen alkoholischen Monomerbestandteilen sowie auf Adipinsäure und/oder Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Trimellitsäure als wesentlichen Säuremonomerkomponenten.

Ausser den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen selbstverständlich weitere Komponenten enthalten, die je nach Anwendungsgebiet der Zusammensetzungen unterschiedlich sein können und dem Fachmann auf dem jeweiligen Gebiet bekannt sind.

Pulverlackzusammensetzungen auf Basis der erfindungsgemäßen Epoxidharze können beispielsweise noch in der Lackindustrie übliche Zusatzstoffe in den hierfür üblichen Mengen enthalten, wie unter anderem Lichtschutzmittel, Härtungsbeschleuniger, Farbstoffe, Pigmente, z.B. Titandioxidpigment, Entgasungsmittel, z.B. Benzoin, oder auch zusätzliche Verlaufsmittel. Geeignete Verlaufsmittel sind z.B. Polyvinylacetale, wie Polyvinylbutyral, Polyethylenglycol, Polyvinylpyrrolidon, Glycerin, Acrylmischpolymerisate, wie sie z.B. unter den Bezeichnungen Modaflow® oder Acrylron® erhältlich sind.

Erfindungsgemäße Pulverlacke können durch einfaches Mischen der Bestandteile, z.B. in einer Kugelmühle, hergestellt werden. Eine andere und bevorzugte Möglichkeit besteht darin, dass man die Bestandteile zusammen aufschmilzt, vermischt und homogenisiert, vorzugsweise in einer Extrusionsmaschine, wie einem Buss-Kokneter, und die Masse danach abkühlt und zerkleinert. Hierbei erweist es sich als besonders vorteilhaft, dass die erfindungsgemäßen Pulverlacke nach der Extrusion entweder gleich zumindest aber nachdem man sie einige Stunden, beispielsweise 24 bis 48 Stunden, stehen gelassen hat, so hart und spröde werden, dass sie ohne weiteres vermahlen werden können. Die Pulverlackmischungen weisen vorzugsweise eine Partikelgrösse im Bereich von 0,1 bis 500 µm, insbesondere von 1 bis 100 µm, auf. In manchen Fällen kann es auch zweckmässig sein, zunächst ein Masterbatch aus Teilen des Bindemittels, der Epoxidharze und gegebenenfalls weiterer Komponenten herzustellen, das dann in einem zweiten Schritt mit dem Rest des Bindemittels und den restlichen Bestandteilen zu endgültigen Pulverlackzusammensetzung abgemischt und homogenisiert wird.

Die Pulverlacke werden nach ihrer Applikation auf den zu beschichtenden Gegenstand bei einer Temperatur von mindestens 100°C, vorzugsweise von 150 bis 220°C, gehärtet. Für die Härtung sind im allgemeinen etwa 5 bis 60 Minuten erforderlich. Zur Beschichtung geeignet sind alle Materialien, die bei den zur Härtung erforderlichen Temperaturen stabil sind, insbesondere Keramik und Metalle. Das Substrat kann hierbei bereits eine oder mehrere Basislackbeschichtungen aufweisen, die mit dem Pulverlack verträglich sind.

Die Pulverlacke zeigen einen guten Verlauf bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften.

**Beispiele:**

Soweit nicht anders vermerkt beziehen sich in den Beispielen und in der übrigen Beschreibung Prozentangaben und Angabe von Teilen auf das Gewicht.

**Beispiel 1:**

In 200.00 g Araldit GY 260® (Bisphenol A-diglycidylether, Epoxidwert 5,3 Eq/kg; Vantico AG, CH) werden bei 120°C 6.00 g Araldit PT 810® (Triglycidylisocyanurat, Epoxidwert 9,6 Eq/kg; Vantico AG, CH ) gelöst. Nach dem Lösen werden 15.48 g 4-Hydroxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin zugegeben. Nach dessen Lösen werden 64.03 g Bisphenol-A zugesetzt. Sobald alles gelöst ist, werden 0.14 g 40%-ige wässrige Katalysatorlösung (N-Methyl-N-ethyl-piperidinium Iodid, US 4,885,354) zugegeben und die Temperatur auf 170°C erhöht. Nach Abklingen der Exothermie wird die Temperatur auf 180°C gesteigert. Nach Erreichen des gewünschten Epoxid-Wertes (Bestimmung in Analogie zu ISO 3001-1999, 4. Ed.) wird abgekühlt und das Harz ausgeladen.

Epoxid-Wert gesamthaft: 1.786 Eq/Kg

Stickstoff-Wert: 0.369 Eq/Kg

Epoxid-Wert korrigiert 1.417 Eq/Kg

**Beispiel 2:**

200.00 g Araldit GY 260® (Bisphenol A-diglycidylether, Epoxidwert 5,3 Eq/kg; Vantico AG, CH) werden auf 120-130°C aufgewärmt, anschliessend werden 15,48 g 4-Hydroxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (HTMP) zugesetzt, nach deren Lösen 63.78 g Bisphenol-A. Sobald alles gelöst ist, werden 0.14 g 40%-ige wässrige Katalysatorlösung (N-Methyl-N-ethyl-piperidinium Iodid, US 4,885,354) zugegeben und die Temperatur auf 170°C erhöht. Nach Abklingen der Exothermie wird die Temperatur auf 180°C gesteigert. Nach Erreichen des gewünschten Epoxid-Wertes (Bestimmung in Analogie zu ISO 3001-1999, 4. Ed.) wird abgekühlt und das Harz ausgeladen.

Epoxid-Wert gesamthaft: 1.699 Eq/Kg

Stickstoff-Wert: 0.344 Eq/Kg

Epoxid-Wert korrigiert 1.355 Eq/Kg

**Beispiele 3 bis 9:**

Analog zur Vorgehensweise des Beispiels 1 bzw. 2 werden die weiteren Harze der Tabelle 1 erhalten.

1447-002

Tabelle 1:

Beispiel Nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Bestandteile [g]									
GY 260	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PT 810	3.0	0	2.0	4.0	0	0	2.0	2.0	2.0
Bis A	32	32	35.5	28.8	27.8	32.0	34.5	34.0	33.7
HTMP	7.75	7.75	3.0	14.0	6.6	0	0	0	0
Diaminophenyltriazin					1				
t-Butylphenol					4.7	0			
Tinuvin 770						7.7			
Piperazin							1.4		
Bis-2-hydroxy- propylamin								4.3	
Dicyclohexylamin									5.8
Untersuchungen am Epoxidharz									
Epoxidwert korrigiert [Eq/kg]	1.42	1.36	1.4	1.37	1.09	1.40	1.39	1.46	1.44
N-Gehalt aus sek. Amin [%]	0.49	0.49	0.19	0.86	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30
Viskosität bei 150°C [mPas]	1920	2240	2900	-	5440	2880	6720	1920	1920
Tg [°C]	53	54	52	-	58	50	-	-	51

Untersuchungen mit dem Pulverlack*									
Beispiel Nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Triboaufladung [ $\mu$ C/kg]	403	557	233	630	507	320	213	223	343
Glanz 60° [%]	96	96	101	97	?	91	95	86	96
Erichsen [mm]	10.3	9.8	9.8	10.9	?	8.9	9.4	10.7	10.8
Impact [ $\text{kg}/\text{cm}^2$ ]	>160	>160	>160	>160	-	>160	>160	140	>160
Haftung	0	0	0	0	-	0	0	0	0

\*Es wird eine Standard Pulverlackzusammensetzung (80 Teile Epoxidharz gemäss der entsprechenden Beispiele 1-9, 20 Teile Araldit GT 2874® (verlaufsmittelhaltiger Masterbatch auf Bisphenol-A-diglycidyletherbasis, Epoxidwert 1.15-1.35 Eq/kg, Vantico AG, CH), 100 Teile Uralac P 5127® (Polyester mit einer Säurezahl von 69-79, DSM, NL), 100 Teile TiO<sub>2</sub> und 0.8 Teile Benzoin) verwendet. Die Bestandteile werden gemischt und bei 90°C extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat gemahlen und gesiebt. Die Härtung erfolgt bei 200°C während 15 Minuten.

Bestimmung der Triboaufladung:

Die Bestimmung erfolgt gemäss Proc. Int. Conf. Phys. Ser. No. 143, 9<sup>th</sup> Int. Conf. On Electrostatics, 2.-5. April 1995, 201-205.

Bestimmung des Glanzes:

Die Bestimmung erfolgt in Analogie zu ISO 2813.

Erichsen-Test:

Der Erichsentiefeziehertest erfolgt nach DIN 53156.

Bestimmung der Schlagverformung (Impact):

Die Schlagverformung wird bestimmt, indem man einen Stempel mit einem Gewicht von 2 kg, an dessen Unterseite sich eine Kugel von 20 mm Durchmesser befindet, mit der Unterseite voraus aus bestimmter Höhe von hinten (rückseitig) oder von vorne auf die beschichtete Fläche fallen lässt. Der angegebene Wert ist das Produkt aus dem Gewicht des Stempels in kg und der Versuchshöhe in cm, bei der noch keine Beschädigung der Beschichtung feststellbar ist.

## Bestimmung der Haftung:

Die Bestimmung erfolgt in Analogie zu DIN 53151.

## Beispiel 10 und 11:

Bei analoger Vorgehensweise zu den Beispielen 1, 2 und 3 bis 9 erhält man:

Tabelle 2:

Beispiel Nr.	10	11
Bestandteile [g]		
GY 260	100	100
Bis A	29.5	25.5
HTMP	10.5	16.0
Untersuchungen am Epoxidharz		
Epoxidwert korrigiert [Eq/kg]	1.35	1.36
Viskosität bei 150°C [mPas]	1500	950
Tg [°C]	53	50
Untersuchungen mit dem Pulverlack*		
Triboaufladung [µC/kg]	728	689
Glanz 60° [%]	96	97
Erichsen [mm]	9.7	11.0
Impact [kg/cm <sup>2</sup> ]	>160	>160
Haftung	0	0

\*Beispiel 10: Es wird eine Standard Pulverlackzusammensetzung (30 Teile Epoxidharz, 10 Teile Araldit GT 2874® (Vantico AG, CH), 60 Teile Uralac P 2610® (Polyester mit einer Säurezahl von 47-57, DSM, NL), 50 Teile TiO<sub>2</sub> und 0.4 Teile Benzoin) verwendet.

\*Beispiel 11: Es wird eine Standard Pulverlackzusammensetzung (20 Teile Epoxidharz, 10 Teile Araldit GT 2874® (Vantico AG, CH), 70 Teile Uralac P 5170® (Polyester mit einer Säurezahl von 32-38, DSM, NL), 50 Teile TiO<sub>2</sub> und 0.4 Teile Benzoin) verwendet.

Die Bestandteile werden gemischt und extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat gemahlen und gesiebt. Die Härtung erfolgt bei 200°C während 15 Minuten.

Beispiel 12:

Für eine Standard Pulverlackzusammensetzung (80 Teile Epoxidharz, 20 Teile GT 2874® (Vantico AG), 100 Teile Uralac P 5127® (Polyester mit einer Säurezahl von 69-79, DSM, NL), 100 Teile TiO<sub>2</sub> und 0.8 Teile Benzoin) wird die Lagerstabilität durch Messung der Gelierzeit bestimmt. Die Bestandteile werden gemischt und extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat gemahlen und gesiebt. Zum Vergleich werden Formulierungen enthaltend 0,3 % Triboadditiv auf Aminbasis (Tinuvin 111FD®, Ciba Spezialitätenchemie, CH; 12a) oder tribo-modifizierter Polyester (Uralac P 5128®, Polyester mit einer Säurezahl von 69-79, DSM, NL; 12b) anstelle des Uralac P 5127 Polyesters verwendet. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung (Beispiel 12) enthält das Epoxidharz gemäss Beispiel 2.

Die Gelierzeiten bei 180°C nach einer Lagerung bei 50° C sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3:

Beispiel Nr.	12	12a (Vergleich)	12b (Vergleich)
Lagerzeit in Wochen	Gelierzeit bei 180°C [s]		
0	80	114	119
1	80	103	107
2	78	98	115
7	71	87	83
11	75	82	84
17	68	66	66
Abweichung [%]	-15	-42	-45

Beispiele 13:

Zur Feststellung des Einflusses von Variationen in der Prozessführung auf die Triboaufladung wird eine Standardpulverlackzusammensetzung analog Beispiel 12 nach 1-

facher und 2-facher Extrusion und bei verschiedenen Extrusionstemperaturen untersucht. Zum Vergleich wird eine Zusammensetzung enthaltend 0.3 % Triboadditiv auf Aminbasis (Tinuvin 111FD®, Ciba Spezialitätenchemie; 13a) verwendet. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung (Beispiel 13) enthält das Epoxidharz gemäss Beispiel 2. Tabelle 4 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 4:

Beispiel Nr	13		13a (Vergleich)		
	Extrusionstemperatur [°C]	1x-extrudiert	2x-extrudiert	1x-extrudiert	2x-extrudiert
		Aufladung [µC/kg]			
70	400	354	533	483	
80	422	383	583	610	
90	354	333	642	554	
100	317	358	544	517	
110	350	328	446	467	
Differenz	105	55	196	143	
Maximum/Minimum					

Beispiel 14:

Zur Feststellung des Einflusses von Feuchtigkeit beim Lagern auf die Triboaufladung wird eine Standardpulverlackzusammensetzung analog Beispiel 12 bei 23°C und 100%rH gelagert. Es wird das Harz aus Beispiel 2 verwendet. Zum Vergleich wird eine Zusammensetzung enthaltend 0.3 % Triboadditiv auf Aminbasis (Tinuvin 111FD®, Ciba Spezialitätenchemie, CH; 14a) verwendet. Tabelle 5 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 5:

Beispiel Nr.	14		14a (Vergleich)		
	Lagerzeit [Wochen]	[µC/kg]	Differenz [%]	[µC/kg]	Differenz [%]
0	560			800	
2	558	0		533	33
4	529	5.5		442	45

## Patentansprüche:

1. Festes Epoxidharz, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einem sekundären Amin modifiziert ist, wobei das Harz einen Epoxywert von 0,25 bis 2,2 Eq/kg und einen Stickstoffgehalt, bedingt durch das sekundäre Amin, von 0,2 bis 4,5 Gew.-% aufweist.
2. Festes Epoxidharz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Amin mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen ist.
3. Festes Epoxidharz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin eine Verbindungen der allgemeinen Formel I

$\text{HNR}_2$  (I) ist,

wobei R unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenen Alkyl- oder Cycloalkylrest bedeutet, oder beide R zusammen einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenen Alkylenrest bedeuten.

4. Festes Epoxidharz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einem sekundären Amin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperazin, Bis-2-hydroxypropylamin, Dicyclohexylamin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacinsäureester modifiziert ist.
5. Festes Epoxidharz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es einen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinrest enthält.
6. Verwendung eines Epoxidharzes gemäss Anspruch 1 in Pulverlackzusammensetzungen zur Erreichung der Tribofähigkeit.
7. Verwendung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverlackzusammensetzungen auf einem Polyester-Epoxidharz-Bindemittel basieren.

1447202

CS-P2037CH00

-16-

8. Verwendung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverlackzusammensetzungen auf einem Epoxidharz-Bindemittel basieren.

9. Pulverlackzusammensetzung auf Basis eines Polyester-Epoxidharz-Bindemittels enthaltend 5 bis 90 Gew eines Epoxidharzes gemäss Anspruch 1 bezogen auf die Gesamtmenge an Bindemittel.

Zusammenfassung:

Festes Epoxidharz, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einem sekundären Amin modifiziert ist, wobei das Harz einen Epoxywert von 0,3 bis 2,2 Eq/kg und einen Stickstoffgehalt, bedingt durch das sekundäre Amin, von 0,2 bis 4,5 Gew.-% aufweist, sowie Verwendung des Epoxidharzes in Pulverlackzusammensetzungen und Pulverlackzusammensetzungen enthaltend das Epoxidharz.

1

2